

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 7 日 (07.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/061224 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 27/28, 27/34
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019217
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-426440  
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本合成化学工業株式会社 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5316029 大阪府大阪市北区大淀中一丁目 1 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大西 英史 (ON-ISHI, Hideshi) [JP/JP]; 〒7128052 岡山県倉敷市松江 4 丁目 8 番 1 号 日本合成化学工業株式会社 水島事業所内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 2 号 NS ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体

(57) Abstract: A laminate that excels in appearance at retort sterilization, delamination resistance, gas barrier property, long-run processability, odor or coloring prevention capability, etc. There is provided a laminate comprising layer (I) containing ethylene/vinyl acetate copolymer saponification product (A) and polyamide resin (B) and, adjacent thereto directly or via an adhesive resin layer, layer (II) of polyamide resin (C), characterized in that the ethylene/vinyl acetate copolymer saponification product (A) contains sodium salt (M1) and divalent metal salt (M2), the sodium salt (M1) and divalent metal salt (M2) used in a content ratio (M1/M2) of 0.01 to 15 in terms of metal weight, further containing 3 to 50 ppm, in terms of phosphorus, of a phosphorus compound and 10 to 1000 ppm of a hindered phenol antioxidant.

(57) 要約: 本発明は、レトルト殺菌処理時の外観性、耐デラミネート特性、ガスバリア性、さらにはロングラン加工性、臭気や着色の防止性能等に優れた積層体を提供する。本発明の積層体は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A) およびポリアミド系樹脂 (B) を含有する層 (I)、ならびに直接または接着性樹脂層を介して隣接するポリアミド系樹脂 (C) の層 (II) を含み、かつエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A) がナトリウム塩 (M1) および 2 価の金属塩 (M2) を含有し、該ナトリウム塩 (M1) および 2 価の金属塩 (M2) の含有量比 (M1/M2) が金属重量換算で 0.01~15 で、さらにリン化合物をリン換算で 3~50 ppm、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤を 10~1000 ppm 含有してなることを特徴とする積層体である。

WO 2005/061224 A1

## 明 細 書

### 積層体

### 技術分野

- [0001] 本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(以下、EVOHと略記する)の組成物を用いた積層体に関し、更に詳しくは、レトルト処理後の外観性、耐デラミネーション、ガスバリア性に優れ、かつロングラン加工性、臭気や着色の防止性能等に優れた積層体に関する。

### 背景技術

- [0002] 従来より、EVOHは、そのガスバリア性や透明性を生かして、食品をはじめとする各種の包装用フィルムとして多用されている。
- [0003] しかし、かかるEVOHは、親水性であるため熱水への溶解性が高く、ボイル・レトルト用の多層フィルムの間層としてEVOHを使用した場合には、熱水処理中に溶け出して多層フィルムがデラミネーションを引き起こすことがあり、この欠点を改善するために、EVOHにポリアミド系樹脂を配合した組成物を中間層としてボイル・レトルト用の多層フィルムとして利用されている。
- [0004] そして、かかるボイル・レトルト用多層フィルムのガスバリア性、透明性、ロングラン加工性等の改善を目的として中間層のEVOHとポリアミド系樹脂の組成物にさらにアルカリ金属を配合すること(例えば、特開平4-131237号公報参照。)や脂肪族金属塩を配合すること(例えば、特開平7-97491号公報参照。)が知られている。

### 発明の開示

- [0005] しかしながら、いずれの文献の開示技術でもボイル・レトルト処理時のEVOH層の破壊によるデラミネーションの改善効果は認められるものの、最近の厳しい処理条件(例えば、処理時間が従来の30分程度から90分程度と長期化)ではまだまだ改善の余地があり、また、ボイル・レトルト処理後の外観性、ガスバリア性、ロングラン加工性(ゲルや焼けが発生しない)についてもそれぞれ改善効果は認められるものの、更なる改良が必要であり、一方、内容物保護の面で多層フィルムの臭気や着色の防止効果も望まれるようになってきた。

[0006] そこで、本発明者は、このような背景下において鋭意研究を重ねた結果、EVOH(A)およびポリアミド系樹脂(B)を含有する層(I)、ならびに層(I)に直接または接着性樹脂層を介して隣接するポリアミド系樹脂(C)の層(II)を含み、かつEVOH(A)がナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)を含有し、該ナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)の含有量比(M1/M2)が金属重量換算で0.01～15で、さらにリン化合物をリン換算で3～50ppm、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤を10～1000ppm含有してなる積層体が、上記の目的に合致することを見出して本発明を完成するに至った。

[0007] さらに、本発明においては、ナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)の含有量比(M1/M2)が金属重量換算で0.02～5であること、あるいはポリアミド系樹脂(B)がカルボキシル基やアミノ基で末端調整されていること、また、EVOH(A)がさらにホウ素化合物を含有することが好ましい実施態様のひとつである。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)およびポリアミド系樹脂(B)を含有する層(I)、ならびに層(I)に直接または接着性樹脂層を介して隣接するポリアミド系樹脂(C)の層(II)を含み、かつエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)がナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)を含有し、該ナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)の含有量比(M1/M2)が金属重量換算で0.01～15で、さらにリン化合物をリン換算で3～50ppm、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤を10～1000ppm含有してなることを特徴とする積層体に関する。

[0009] 以下に、本発明を詳細に説明する。

[0010] 本発明に用いられるEVOH(A)としては特に限定されないが、エチレン含有量が20～60モル%(さらには23～58モル%、特には25～55モル%)、酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%以上(さらには95モル%以上、特には99モル%以上)のものが好ましく用いられ、該エチレン含有量が5モル%未満では高湿時のガスバリア性、溶融成形性が低下し、逆に70モル%を越えると十分なガスバリア性が得られず、さらに酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%未満ではガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下して好ましくない。

- [0011] また、該EVOH(A)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、0.5〜100g/10分(さらには1〜50g/10分、特には3〜35g/10分)が好ましく、該メルトフローレートが0.5g/10分未満では、成形時に押出機内が高トルク状態となって押出加工が困難となることがあり、逆に100g/10分を超えるときは、得られるフィルムやシートの厚み精度が低下することがあり好ましくない。
- [0012] 該EVOH(A)は、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られる。該エチレン-酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。
- [0013] また、本発明においては、EVOH(A)に、本発明の効果を阻害しない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合していてもよく、かかる単量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1〜18のモノまたはジアルキルエステル類；アクリルアミド、炭素数1〜18のN-アルキルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類；メタクリルアミド、炭素数1〜18のN-アルキルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類；アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類；炭素数1〜18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類；トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類；酢酸アリル；塩化アリル；アリルアルコール；ジメチルアリルアルコール；トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド；アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。また、本発明の趣旨を損なわない範囲で、EVOH(A)は、ウレタン

化、アセタール化、シアノエチル化等、後変性されていても差し支えない。

[0014] 本発明においては、かかるEVOH(A)がナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)を含有し、かつ該ナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)の含有量比(M1/M2)が金属重量換算で0.01～15であることが必要である。

ナトリウム塩(M1)としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ノナデカン酸、オレイン酸、カプリン酸、ベヘニン酸、リノール酸、アジピン酸等の有機酸や硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸等の無機酸のナトリウム塩が挙げられ、中でも酢酸ナトリウムが好ましい。

[0015] また、2価の金属塩(M2)としては、上記の有機酸やホウ酸およびリン酸を除く無機酸のカルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩等が挙げられ、中でも酢酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛が好ましい。

[0016] 上記のそれぞれの金属塩の含有量比(M1/M2)は上記のように金属重量換算で0.01～15(さらには0.02～5、特には0.03～3)であることが必要である。かかる含有量比が0.01未満では臭気や着色が激しくなり、逆に15を越えるとロングラン加工性が不十分となって本発明の目的を達成することが困難となる。

[0017] EVOH(A)にナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)を含有させるにあたっては、ナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)の水溶液またはエマルジョンにEVOH(A)を接触させることで含有させることができる。

[0018] かかる水溶液またはエマルジョンにEVOH(A)を接触させる方法としては特に限定されないが、通常は該水溶液またはエマルジョンにペレット状に成形されたEVOH(A)を投入して攪拌しながら、EVOH(A)にナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)を含有させることが好ましい。

[0019] また、かかるEVOH(A)は、リン化合物をリン換算で3～50ppm(さらには5～40ppm、特には10～30ppm)含有していることも必要である。かかる含有量が3ppm未満では臭気や着色が激しく、逆に50ppmを越えるとロングラン加工性が不十分となって本発明の目的を達成することが困難となる。

[0020] かかるリン化合物としては、リン酸、リン酸ナトリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸2

水素ナトリウム、リン酸水素カルシウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2カリウム等を挙げることができ、中でもリン酸水素2ナトリウム、リン酸2水素ナトリウム、リン酸水素カルシウムが好ましい。

[0021] かかるリン化合物も上記の金属塩と同様の方法で、EVOH(A)に含有させることができる。

[0022] さらに、かかるEVOH(A)は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を10〜1000ppm(さらには15〜500ppm、特には20〜200ppm)含有していることも必要である。かかる含有量が10ppm未満では臭気や着色が激しくなり、逆に1000ppmを越えると臭気や着色が激しくなって本発明の目的を達成することが困難となる。

[0023] かかるヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、N, N'-ヘキサメチレン-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2'-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネートジエチルエステル、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-O-クレゾール、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチル

フェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*tert*-ペンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、3, 9-ビス{2-[3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]}-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5・5)ウンデカン等を挙げることができ、中でもペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好適に用いられる。

[0024] かかるヒンダードフェノール系化合物も、上記の金属塩と同様の方法でEVOH(A)に含有させることができる。

[0025] また、本発明においては、EVOH(A)がホウ素化合物を含有量していることが製膜安定性の点で好ましい。かかるホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛(四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等)、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム(メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等)、ホウ酸カドミウム(オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等)、ホウ酸カリウム(メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等)、ホウ酸銀(メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等)、ホウ酸銅(ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等)、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸鉛(メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ニッケル(オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等)、ホウ酸バリウム(オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等)、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム(オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等)、ホウ酸マンガン(ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等)、ホウ酸リチウム(メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等)などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などが挙げられ、好適にはホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム等)が好適である。

ウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)が用いられる。

- [0026] かかるホウ素化合物の含有量は特に限定されないが、EVOH(A) 100重量部に対してホウ素換算で0.001〜0.1重量部(さらには0.002〜0.08重量部、特には0.005〜0.05重量部)になるように含有させることが好ましい。かかる含有量が0.001重量部よりも少ないときは添加効果が十分に発揮されないことがあり、逆に0.1重量部よりも多いときはフィルム等の成形物中にフィッシュアイが多数発生して好ましくない。
- [0027] EVOH(A)にホウ素化合物を含有させるにあたっても、上記の金属塩と同様の方法で含有させることができる。
- [0028] 本発明の積層体においては、EVOH(A)として、異なる2種以上のEVOHを用いることも可能である。このときは、異なる2種以上のEVOHとして、エチレン含有量が5モル%以上(さらには5〜25モル%、特には8〜20モル%)異なり、および/またはケン化度が1モル%以上(さらには1〜15モル%、特には2〜10モル%)異なり、および/またはMFRの比が2以上(さらには3〜20、特には4〜15)であるEVOHのブレンド物を用いることが、ガスバリア性を保持したまま、さらに柔軟性、膜厚安定性等が向上する点で有用である。異なる2種以上のEVOH(ブレンド物)の製造方法は特に限定されず、例えばケン化前のEVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)の各ペーストを混合後ケン化する方法、ケン化後の各EVOHのアルコールまたは水とアルコールの混合溶液を混合する方法、各EVOHを混合後熔融混練する方法などが挙げられる。
- [0029] 本発明に用いられるポリアミド系樹脂(B)としては、具体的にポリカプラミド(ナイロン6)、ポリ- $\omega$ -アミノヘプタン酸(ナイロン7)、ポリ- $\omega$ -アミノノナン酸(ナイロン9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン12)、ポリエチレンジアミンアジパミド(ナイロン26)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリオクタメチレンアジパミド(ナイロン86)、ポリデカメチレンアジパミド(ナイロン108)、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン6/12)、カプロラクタム/ $\omega$ -アミノノナン酸共重合体(ナイロン6/9)、カプロ



ラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン6／66)、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン12／66)、エチレンジアミンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン26／66)、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン66／610)、エチレンアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン6／66／610)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド／テレフタルアミド共重合体あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等が挙げられるが、本発明では、カルボキシル基やアミノ基で末端が調整されたポリアミド系樹脂が好適に用いられる。

[0030] かかる末端が調整されたポリアミド系樹脂としては、カプロアミドを主たる構成単位とし、末端調整剤を使用して末端カルボキシル基含有量[X]および末端アミノ基含有量[Y]が、 $\{(100 \times [Y]) / ([X] + [Y])\} \geq 5$  (ただし、[X], [Y]の単位は  $\mu \text{eq/g}$  ・ポリマー) を満足するように調整したポリアミド系樹脂が用いられる。

[0031] 末端調節剤としては、炭素数2〜23のカルボン酸、炭素数2〜20のジアミンが用いられる。ここで炭素数2〜23のモノカルボン酸としては、脂肪族モノカルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ミトリエン酸、パルメチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキン酸、ベヘン酸等)、脂環式モノカルボン酸(シクロヘキサンカルボン酸、メチルシクロヘキサンカルボン酸等)、芳香族モノカルボン酸(安息香酸、トルエン酸、エチル安息香酸、フェニル酢酸等)などがあげられる。また、上記のモノカルボン酸のほか、脂肪族ジカルボン酸(マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、テトラデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、ヘキサデセンジオン酸、オクタデカンジオン酸、オクタデセンジオン酸、エイコサジオン酸、エイコセンジオン酸、ドコサジオン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸等)、脂環式ジカルボ

ン酸(1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸等)などのジカルボン酸類を使用したり併用したりすることもできる。

- [0032] 炭素数2〜20のジアミンとしては、脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、2, 2, 4-(または2, 4, 4-)トリメチルヘキサメチレンジアミン等)、脂環式ジアミン(シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4, 4'-アミノシクロヘキシル)メタン等)、芳香族ジアミン(キシリレンジアミン等)などが挙げられる。
- [0033] ポリアミド系樹脂(B)の重合度は、特に限定はされないが、JIS K6810に準じて測定される相対粘度で1.7〜5.0、殊に2.0〜5.0であることが好ましい。
- [0034] また、ポリアミド系樹脂(B)の重合方法としては、熔融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、あるいはこれらを組合わせた方法を採用することができる。また、ポリアミド原料としては、より良好な耐ボイル性および耐レトルト性が得られるという点よりε-カプロラクタムが特に好ましい。
- [0035] 本発明の積層体は、上記のEVOH(A)およびポリアミド系樹脂(B)を含有する層(I)を含むもので、かかる層(I)中のEVOH(A)とポリアミド系樹脂(B)の含有割合は特に限定されないが、(B)を(A)100重量部に対して10〜40重量部(さらには15〜35重量部、特に20〜30重量部)含有させることが好ましい。かかる含有量が10重量部未満ではレトルト処理後の外観性や耐デラミネーションが低下する傾向にあり、逆に40重量部を越えるとロングラン加工性が低下する傾向にあり好ましくない。
- [0036] なお、かかる層(I)には本発明の目的を阻害しない範囲において、飽和脂肪族アミド(例えばステアリン酸アミド等)、不飽和脂肪酸アミド(例えばオレイン酸アミド等)、ビス脂肪酸アミド(例えばエチレンビスステアリン酸アミド等)、低分子量ポリオレフィン(例えば分子量500〜10,000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等)などの滑剤、有機酸(例えば酢酸、プロピオン酸、ステアリン酸等)、無機酸(例えばホウ酸、リン酸等)、無機塩(例えばハイドロタルサイト等)、可塑剤(例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサンジオール等の脂肪族多価アルコールなど)

、酸素吸収剤(例えば還元鉄粉類、亜硫酸カリウム、アスコルビン酸、ハイドロキノン、没食子酸など)、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、充填材(例えば無機フィラー等)、他樹脂(例えばポリオレフィン、ポリエステル等)などを配合しても良い。また、後述の層(II)においても同様に配合することも可能である。

[0037] 本発明において、上記の層(I)と共に積層される層(II)は、ポリアミド系樹脂(C)の層である。かかるポリアミド系樹脂(C)は上記のポリアミド系樹脂(B)に記載のものから選択することができ、中でもナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66を用いることが好ましい。

[0038] 本発明の積層体は、上記の層(I)および層(II)を含有するものである。本発明の積層体を製造するに当たっては、層(I)および層(II)が直接、あるいは接着性樹脂層または他の層を介して積層されていれば良い。積層方法としては、例えば層(I)と層(II)を直接あるいは接着性樹脂層または他の層を介して溶融押出する方法、あるいは層(II)または(I)に層(I)または(II)を同様に溶融押出ラミネートする方法、層(I)と層(II)とを直接あるいは接着性樹脂層または他の層を介して共押出する方法、層(I)と層(II)とを直接あるいは他の層を介して有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。上記の溶融押出し時の溶融成形温度は、150〜300℃の範囲から選ぶことが多い。

[0039] かかる他の層としては、熱可塑性樹脂を用いることが有用であり、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン(ブロックまたはランダム)共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン(炭素数4〜20の $\alpha$ -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテン等のオレフィンの単独または共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独または共重合体を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレ

フィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂(共重合ポリアミドも含む)、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族または脂肪族ポリケトン、更にこれらを還元して得られるポリアルコール類、更には他のEVOH等が挙げられる。積層体の特性(特に強度と外観)等の実用性の点から、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン(ブロックまたはランダム)共重合体、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)が好ましく用いられ、特に延伸性、透明性、柔軟性に優れたポリプロピレン、エチレン-プロピレン(ブロックまたはランダム)共重合体、ポリエチレンが好ましい。

[0040] 積層体の層構成は、層(I)をa(a1、a2、...)、層(II)をb(b1、b2、...)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をc(c1、c2、...)とすると、フィルム、シートまたはボトル状にするのであれば、b/a/b、b/a1/a2、b/a/c、b/a/c1/c2、b/c1/a/c1/c2、b/a/b/c等任意の組合せが可能で、特に、b/a/b、b/a/c、b/a/c1/c2、b/c1/a/c1/c2、b/a/b/cの層構成が好ましい。本発明の積層体の最外層は、光沢性、印刷適性、臭気およびバリア性の点よりポリアミド系樹脂の層であることが好ましい。また、最内層はヒートシール性および耐水性の点よりポリオレフィン系樹脂の層であることが好ましい。

[0041] なお、上述のように各積層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を設けることができる。かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することができ、a、b、cの樹脂の種類によって異なり一概に言えないが、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体(上述のオレフィンの単独または共重合体)に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られたカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができる。具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレン(ブロックまたはランダム)共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が

好適なものとして挙げられる。このときの、オレフィン系重合体に含有される不飽和カルボン酸またはその無水物の量は、0.001〜3重量%が好ましく、さらに好ましくは0.01〜1重量%、特に好ましくは0.03〜0.5重量%である。該量が少ないと、接着性が不十分となることがあり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなることがあり好ましくない。またこれらの接着性樹脂には、層(I)や(II)の樹脂や樹脂組成物、または他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレン−プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、さらにはc層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることにより、接着性が向上することがあり有用である。

[0042] 積層体の各層の厚さは、層構成、cの種類、用途や容器形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常は、a層は3〜500  $\mu\text{m}$  (さらには5〜200  $\mu\text{m}$ )、b層は3〜5000  $\mu\text{m}$  (さらには5〜1000  $\mu\text{m}$ )、c層は10〜5000  $\mu\text{m}$  (さらには30〜1000  $\mu\text{m}$ )、接着性樹脂層は5〜400  $\mu\text{m}$  (さらには10〜150  $\mu\text{m}$ ) 程度の範囲から選択される。a層が3  $\mu\text{m}$  未満ではガスバリア性が不足し、またその厚さ制御が不安定となり、逆に500  $\mu\text{m}$  を越えると耐衝撃性等が劣り、かつ経済的でなく好ましくなく、またb層が3  $\mu\text{m}$  未満では剛性が不足し、逆に5000  $\mu\text{m}$  を越えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくない。c層が10  $\mu\text{m}$  未満では剛性が不足し、逆に5000  $\mu\text{m}$  を越えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくなく、接着性樹脂層が5  $\mu\text{m}$  未満では層間接着性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に400  $\mu\text{m}$  を越えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくない。

[0043] 該積層体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、さらに該積層体の物性を改善したり目的とする任意の容器形状に成形するためには加熱延伸処理を施すことも好ましい。ここで加熱延伸処理とは、熱的に均一に加熱されたフィルム、シート、パリソン状の積層体をチャック、プラグ、真空力、圧空力、ブローなどにより、カップ、トレイ、チューブ、ボトル、フィルム状に均一に成形する操作を意味し、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好で、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラや偏肉、デラミ等の生じない、ガスバリア性に優れた延伸成形物が得られる。

- [0044] 延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は60〜260℃、好ましくは80〜250℃程度の範囲から選ばれる。
- [0045] 延伸が終了した後、次いで熱固定を行うことも好ましい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80〜260℃、好ましくは100〜250℃で2〜600秒間程度熱処理を行う。
- [0046] また、本発明の積層体を生肉、加工肉、チーズ等の熱収縮包装用途に用いる場合には、延伸後の熱固定は行わずに製品フィルムとし、上記の生肉、加工肉、チーズ等を該フィルムに収納した後、50〜130℃、好ましくは70〜120℃で、2〜300秒程度の熱処理を行って、該フィルムを熱収縮させて密着包装をする。
- [0047] かくして得られた積層体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、カップ、トレイ、チューブ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。また、得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または熔融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。
- [0048] 上記のごとく得られたカップ、トレイ、チューブ、ボトル、パウチ、袋等からなる容器や延伸フィルムからなる袋や蓋材は一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料等各種の容器として有用であるが、本発明では、特に外観性に優れたフィルムが得られる点から、内容物を美しく見せる食品や医薬品等の包装用途に有用である。

### 実施例

- [0049] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。
- [0050] 尚、実施例中「部」、「%」とあるのは、特に断わりのない限り、重量基準を意味する。
- [0051] EVOH(A)および樹脂組成物中のホウ素化合物含有量の測定については、EVOH(A)および樹脂組成物をアルカリ溶解してICP発光分光分析法によりホウ素を定

量することにより行った。

[0052] また、アルカリ(土類)金属含有量の測定については、EVOH(A)および樹脂組成物を灰化後、塩酸水溶液に溶解して原子吸光分析法によりアルカリ(土類)金属を定量することにより行った。

[0053] 実施例1

EVOH[エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210°C、荷重2160g)、ホウ酸含有量がホウ素換算で0.03%、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm含有、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35ppm含有、リン酸水素カルシウムをリン換算で25ppm含有、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を100ppm含有](A)100部と、末端封鎖ナイロン[末端カルボキシル基含有量[X]20  $\mu$  eq/g、末端アミノ基含有量[Y]26  $\mu$  eq/gで、 $\{(100 \times [Y]) / ([X] + [Y])\} = (100 \times 26) / (20 + 26) = 56.5 \geq 5$ を満足。具体的にはオートクレーブ中に  $\epsilon$ -カプロラクタム60kg、水1.2kgおよびオクタデシルアミンを  $\epsilon$ -カプロラクタム1モルに対し6.78meqとなるように仕込み、窒素雰囲気下に密閉して250°Cに昇温し、攪拌下に2時間加圧下にて反応を行った後、放圧して180Torrまで減圧して2時間反応を行い、ついで窒素を導入して常圧に戻した後、攪拌を止めて内容物をストランドとして抜き出してチップ化し、沸水で未反応モノマーを抽出除去して乾燥したもの。](B)40部を30mm  $\phi$  二軸押出機に供して混練後、目的とする樹脂組成物のペレットを得た。

[0054] なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.03であった。

[0055] 得られた樹脂組成物(ペレット)を用いて本発明の積層体を作製して、レトルト後の外観性、耐デラミネーション、ガスバリア性の評価を以下の要領で行った。

[0056] (外観性)

上記の樹脂組成物(I)、ナイロン-6[三菱エンジニアリングプラスチックス社製「NOVAMID 1022-1」](C)、ポリプロピレン[日本ポリケム社製「FL6CK」](D)および接着性樹脂[三井化学社製「ADMER QF500」、無水マレイン酸変性ポリプロピレン](E)を、フィードブロック式共押出多層フィルム成形機(ゲンゼ産業社製)に供給し

て、(C)／(I)／(E)／(D)＝20／20／10／80( $\mu\text{m}$ ;厚み)の層構成を有する積層体(多層フィルム)を成形して、得られた多層フィルムの(D)層が内側になるように四方シールし、蒸留水150mlを内包する15cm×15cmのパウチを作製して、このパウチを121℃で90分間レトルト処理し、取り出し直後のパウチ外観を目視観察して以下のように評価した。

○・・・全体的に透明性が高く、ムラがない。

△・・・局所的に白化が認められる。

×・・・全体的にムラ状の白化が認められる。

[0057] (耐デラミネーション)

上記のレトルト直後のパウチ断面を10箇所観察して、樹脂組成物(I)層中に発生したデラミネーション[樹脂組成物層(I)の破壊による空孔]を目視観察して以下のように評価した。

○・・・デラミネーションが2箇所未満

△・・・デラミネーションが3箇所以上5箇所未満

×・・・デラミネーションが5箇所以上

[0058] (ガスバリア性)

上記のレトルト後のパウチから切り出した多層フィルムの酸素透過度(OTR)を測定してレトルト前のそれと比較して、[レトルト後の酸素透過度]／[レトルト前の酸素透過度]の比を求めて以下のように評価した。

[0059] なお、測定にはMOCON社製の酸素透過度測定装置「OX-TRAN2／20」を用いて、20℃、Dry条件下で行った。また、レトルト直後の酸素透過度はレトルト後2時間以内の最低の数値を採用した。

○・・・比が6.0未満

△・・・比が6.0以上10.0未満

×・・・比が10.0以上

[0060] また、下記の要領でロングラン加工性、臭気、着色の評価を行った。

[0061] (ロングラン加工性)

上記の積層体(多層フィルム)の成形を120時間継続して行って、得られた積層体



を目視観察して、100cm<sup>2</sup>あたりに発生する直径0.2mm以上のゲルや焼けの状態を調べて以下のように評価した。

○・・・発生が5個未満

△・・・発生が6～10個

×・・・11個以上発生

[0062] (臭気)

上記の積層体(多層フィルム)を成形後30分以内に20cm×20cmの大きさに切り出し、多層フィルムの(D)層が内側になるように四方シールし、内容物を含まないパウチを作製した。さらに比較サンプルとしてEVOH(A)単独を用いた多層フィルムの比較用パウチを用意した。これらパウチを121℃で90分間レトルト処理を行い、レトルト終了1時間後と1週間後のパウチ内部臭気を実際に嗅いで以下のように評価を行った。

○・・・比較用パウチと同等の臭気を感知した。

△・・・1週間後には多少臭気がしたが1時間後では比較パウチと同等の臭気を感知した。

×・・・1時間で比較パウチ以上の臭気を感知した。

[0063] (着色)

上記の積層体(多層フィルム)を成形後30分以内に20cm×20cmの大きさに切り出し、多層フィルムの(D)層が内側にくるように四方シールし、200ccの蒸留水を充填したパウチを作製した。さらに比較サンプルとしてEVOH(A)単独を用いた多層フィルムの比較パウチを用意した。これらパウチを135℃で180分間でレトルト処理を行い、レトルト終了1週間後のパウチ色調を目視にて以下のように評価を行った。

○・・・比較パウチより着色せずに元の色調を保持していた。

△・・・若干の着色はあったが比較パウチと同等であった。

×・・・比較サンプルよりも着色が著しかった。

[0064] 実施例2

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換

算で220ppm、ステアリン酸亜鉛を亜鉛換算で30ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25ppm、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を100ppmそれぞれ含有するEVOH(A)を用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。

[0065] なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は7.3であった。

[0066] 実施例3

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25ppm、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を100ppm含有それぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。

[0067] なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.03であった。

[0068] 実施例4

実施例1において、末端封鎖ナイロン(B)に変えてナイロン-6を用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。

[0069] 実施例5

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量44モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.4g/10分(210℃、荷重2160g)のEVOHを用いた以外は同様に樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。

[0070] 実施例6

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で150ppm、ステアリン酸カルシウムをカルシウム換算で150ppm、リン酸をリン換算で25ppm、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を100ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に

行って積層体を得て、同様に評価を行った。

[0071] なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は1.0であった。

[0072] 比較例1

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で150ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で5ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25ppm、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を100ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。

[0073] なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は30であった。

[0074] 比較例2

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で120ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25ppm、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を100ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。

[0075] なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.008であった。

[0076] 比較例3

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35ppm、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を100ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の

金属重量換算比(M1/M2)は0.03であった。

[0077] 比較例4

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で80ppm、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を100ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.03であった。

[0078] 比較例5

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25ppm、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を5ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.03であった。

[0079] 比較例6

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.2g/10分(210℃、荷重2160g)で、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1ppm、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で35ppm、リン酸水素カルシウムをリン換算で25ppm、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を1200ppmそれぞれ含有するEVOHを用いた以外は同様に行って積層体を得て、同様に評価を行った。なお、得られた樹脂組成物のEVOH中のナトリウム金属塩と2価金属塩の金属重量換算比(M1/M2)は0.03であった。

[0080] 実施例および比較例の評価結果を表1に示す。

[0081] [表1]

表 1

	外観性	耐デラミネーション	ガスバリア性	ロングラン加工性	臭気	着色
実施例 1	○	○	○	○	○	○
// 2	△	○	○	○	○	○
// 3	○	△	○	○	○	○
// 4	○	○	△	△	△	○
// 5	○	○	○	△	△	△
// 6	○	○	○	△	○	△
比較例 1	○	×	△	×	△	×
// 2	○	×	△	×	△	×
// 3	○	○	○	×	×	△
// 4	×	○	○	×	×	×
// 5	○	○	△	×	×	×
// 6	○	○	○	×	×	×

### 産業上の利用可能性

[0082] 本発明の積層体は、レトルト処理後の外観性、耐デラミネーション、ガスバリア性に優れ、かつロングラン加工性、臭気や着色の防止性能等に優れた積層体である。本発明の積層体で構成されるカップ、トレイ、チューブ、ボトル、パウチ、袋等からなる容器や延伸フィルムからなる袋や蓋材は一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料等各種の容器として有用であるが、特に一般食品や医薬品等のレトルト殺菌やボイル殺菌用途に有用である。

## 請求の範囲

- [1] エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)およびポリアミド系樹脂(B)を含有する層(I)、ならびに層(I)に直接または接着性樹脂層を介して隣接するポリアミド系樹脂(C)の層(II)を含み、かつエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)がナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)を含有し、該ナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)の含有量比(M1/M2)が金属重量換算で0.01〜15で、さらにリン化合物をリン換算で3〜50ppm、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤を10〜1000ppm含有してなることを特徴とする積層体。
- [2] ナトリウム塩(M1)および2価の金属塩(M2)の含有量比(M1/M2)が、金属重量換算で0.02〜5であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の積層体。
- [3] ポリアミド系樹脂(B)が、末端調整ポリアミド系樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の積層体。
- [4] エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)が、さらにホウ素化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の積層体。
- [5] 最外層がポリアミド系樹脂の層であることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の積層体。
- [6] 最内層がポリオレフィン系樹脂の層であることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項記載の積層体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B32B27/28, 27/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B32B, C08L23/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-146135 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims; Par. No. [0053] (Family: none)	1-6
Y	JP 11-12398 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Claims; Par. Nos. [0008], [0012] to [0013], [0015] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 March, 2005 (14.03.05)

Date of mailing of the international search report  
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019217

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-136281 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 16 May, 2000 (16.05.00), Claims; Par. Nos. [0010] to [0011] (Family: none)	1-6
Y	JP 2000-63607 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1-6
Y	JP 8-239528 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 17 September, 1996 (17.09.96), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	1-6



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B 32 B 27/28、27/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B 32 B、C 08 L 23/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

W P I L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-146135 A (日本合成化学工業株式会社)、2002.05.22、 特許請求の範囲、0053 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 11-12398 A (日本合成化学工業株式会社)、1999.01.19、 特許請求の範囲、0008、0012-0013、0015 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.03.2005

国際調査報告の発送日

05.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4 S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-136281 A (日本合成化学工業株式会社)、2000.05.16、 特許請求の範囲、0010-0011 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 2000-63607 A (日本合成化学工業株式会社)、2000.02.29、 特許請求の範囲、0010 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 8-239528 A (日本合成化学工業株式会社)、1996.09.17、 特許請求の範囲、0021 (ファミリーなし)	1-6